

Plaster composition comprises calcium sulfate alpha hemihydrate and a liquid phase comprising an acrylic polymer and a hydrophobic agent to inhibit water penetration

Patent number: FR2818968
Publication date: 2002-07-05
Inventor: STEMPF ANTOINE
Applicant: ACRYSTAL (FR)
Classification:
- **International:** C04B28/14; C04B26/06
- **European:** C04B28/14H2
Application number: FR20010000044 20010103
Priority number(s): FR20010000044 20010103

Report a data error here

Abstract of FR2818968

New composition comprises: (a) a particulate material comprising at least 50% calcium sulfate alpha hemihydrate; and (b) a liquid phase comprising at least 30% of an acrylic polymer and a hydrophobic agent.

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 818 968

②1 N° d'enregistrement national : 01 00044

⑤1 Int Cl⁷ : C 04 B 28/14, C 04 B 26/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.01.01.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : ACRYSTAL Société à responsabilité
limitée — FR.

⑦2 Inventeur(s) : STEMPF ANTOINE.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.07.02 Bulletin 02/27.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 **MATERIAU COMPOSITE SANS SOLVANT, A HYDROPHOBIE RENFORCEE, CONSTITUE PRINCIPALEMENT
DE SULFATE DE CALCIUM ET DE POLYMERES ACRYLIQUES.**

⑤7 Matériau composite hydrophobe solide qui se présente sous une forme "liquide" + "poudre" ou de deux liquides dénommés "liquide 1" + "liquide 2".

Sous la forme d'une poudre et d'un liquide, ce matériau composite est caractérisé en ce que d'une part la poudre est constituée d'au minimum 50 % de sulfate de calcium alpha semi hydraté éventuellement mélangé à d'autres charges inertes ou réactives, et d'autre part le liquide est constitué d'au moins 40 % d'un ou plusieurs polymères acryliques, et d'un agent hydrophobe. Des agents de contrôle peuvent être ajoutés au liquide: autres polymères en solution, en dispersion ou en émulsion, antimousses, tensioactifs, épaississants, contrôleurs de prise ou de dilatation.

Sous la forme de deux liquides, il est constitué d'une part par le mélange de la poudre et du liquide précédemment décrits dans lequel un inhibiteur de prise est incorporé constituant le liquide 1, et d'autre part par un deuxième liquide appelé liquide 2 ou catalyseur contenant au moins un catalyseur qui activera la réaction de prise permettant l'obtention d'un objet solide après mélange des liquides 1 et 2.

FR 2 818 968 - A1



L'objet de cette invention est un matériau composite sans solvant, non agressif, non toxique, simple de mise en œuvre à température ambiante, ne nécessitant pas d'apport extérieur de chaleur, à faible exothermie et dont la tenue à l'eau est améliorée par ajout d'un produit hydrophobe réparti dans la masse du matériau constituée principalement d'un mélange de sulfate de calcium et de polymères acryliques.

Utilisé depuis des siècles, le plâtre est un matériau fragile, poreux, de faible dureté, qui ne résiste pas à l'eau. Depuis une vingtaine d'années, il est notoirement connu que l'on peut réduire la fragilité du plâtre tout en améliorant sa résistance à l'humidité par l'addition d'un polymère acrylique présenté sous forme d'émulsion dans l'eau. Les résultats obtenus par cette technique sont très variables en fonction du type de plâtre et de la qualité des polymères acryliques utilisés. Il se trouve aussi que l'émulsion acrylique et le plâtre sont généralement vendus séparément et que l'utilisateur qui fabrique un objet doit se charger du choix des produits et de définir les proportions de mélange.

La prise du plâtre est principalement définie par sa demande en eau. Il est important de bien choisir ses matériaux afin que la quantité d'eau contenue dans l'émulsion acrylique corresponde exactement à celle nécessaire au plâtre pour assurer une hydratation complète des cristaux de sulfate de calcium semi-hydraté dont il est constitué. Ce problème est surmonté lorsque le fabricant commercialise le plâtre et l'émulsion acrylique ensemble et fourni des informations précises sur les mélanges à effectuer. L'émulsion acrylique devient alors "le liquide" et le plâtre devient "la poudre" d'un matériau composite. Ces deux composants peuvent alors être formulés spécialement l'un pour l'autre. L'utilisateur devant mélanger lui même "le liquide" et "la poudre" en respectant scrupuleusement les ratios et procédures de mélange. Les ratios sont généralement définis en poids par le fabricant.

Néanmoins, les polymères acryliques sont sensibles à l'eau et gonflent lors d'une hygrométrie importante ou en immersion. En fait, même si ces polymères améliorent la tenue du matériau à l'humidité en supprimant l'effet de délitage observé dans le cas de la constitution d'un objet par le plâtre seul, le matériau résultant du mélange émulsion acrylique plus plâtre reste poreux, absorbe l'eau et l'humidité de l'air ambiant puis, lorsqu'il est imprégné d'eau, ses caractéristiques mécaniques (dureté, résistance à la compression, résistance à la flexion) diminuent sensiblement.

Actuellement, des vernis sont appliqués sur la surface des produits finis (objets composites obtenus par des mélanges de polymère acrylique et de plâtre) afin d'empêcher la pénétration de l'eau. Malheureusement ces vernis ont une durée de vie limitée dans le temps. La dégradation des vernis entraîne de fait la reprise de la circulation de l'eau et sa migration vers le cœur du matériau.

L'invention permet de résoudre les problèmes décrits précédemment. Elle se présente comme étant un matériau composite sans solvant, dont la tenue à l'eau est améliorée par ajout d'un produit hydrophobe réparti dans la masse du matériau constitué historiquement de plâtre, puis de plâtre et d'une, voire de deux émulsions acryliques. Les émulsions acryliques étant des produits simples d'emploi, elles restent un bon compromis dans le cas de la confection d'un objet avec du plâtre.

L'objet de cette invention est une formulation contenant une part d'émulsion acrylique dans laquelle sont incorporés un ou des agents hydrophobes répartis dans la masse de l'objet qui limiteront et, parfois interdiront complètement la pénétration de l'eau dans le matériau. Cet ou ces agents hydrophobes étant incorporés dans la masse du matériau, ils continueront d'agir même si la surface
5 de la pièce est dégradée. Cet état permettra de conserver un cœur solide même lors d'une fragilisation de la surface.

L'agent hydrophobe peut être une émulsion aqueuse de résine alkyde, de silicone, de cire ou d'huile telle que l'huile de lin; une solution aqueuse de polymères fluorés, une suspension aqueuse de silicates fluorés ou tout autre produit ayant des caractéristiques d'hydrophobie et se présentant sous
10 la forme d'émulsion aqueuse, de solution aqueuse, de dispersion dans l'eau d'un produit soluble. Dans le cas des produits minéraux non solubles, leur suspension dans l'eau peut être assurée par des tensioactifs ou par des dispersants.

Le résultat final dépend du type d'agent hydrophobe utilisé et de sa concentration dans le produit final. Ces deux paramètres pourront être adaptés en fonction des conditions d'utilisations et des
15 caractéristiques recherchées.

Pour une adaptation de la technologie de mise en œuvre, de la teinte ou des caractéristiques mécaniques, un certain nombre d'additifs peuvent être ajoutés au produit tels que des accélérateurs de prise, des retardateurs de prise, des épaississants, des pigments, des colorants, des fibres de renforcement, des charges inertes telles de la poudre de marbre, des charges renforçantes telles que
20 la silice ou des poudres métalliques telles que la poudre de bronze ou d'aluminium.

Sous un premier aspect, l'invention est un matériau composite se présentant sous la forme « poudre » + « liquide » caractérisé en ce que d'une part la poudre est constituée d'au minimum 50 % de sulfate de calcium alpha semi hydraté pouvant être complété par des agents de contrôle, du plâtre bêta, des matériaux hydrauliques, des charges renforçantes, des modificateurs de rhéologie
25 ou d'écoulement, des composés participant à l'hydrophobie, des charges inertes, et d'autre part le liquide est constitué d'au moins 40 % d'un ou plusieurs polymères acryliques, d'un ou plusieurs polyuréthane-acryliques, d'un ou plusieurs styrène acryliques, et d'au moins un agent hydrophobe. Les additifs pouvant être également incorporés dans le liquide sont un ou la combinaison d'agents antimousses, tensioactifs, épaississants, de contrôle de prise ou de contrôle de dilatation;
30 l'ensemble de ces additifs représentant moins de 22 % en poids de la formulation totale du liquide. Ces deux composants sont mélangés entre eux selon un ratio d'au moins 0.25 part en poids de liquide pour deux parts en poids de poudre.

Un mode de réalisation préférentielle est donné par la formulation suivante:

Poudre	: Sulfate de calcium alpha semi hydraté pur	
35 Liquide	: Emulsion acrylique E339 de Rohm & Hass	: 45 - 85 %
	Emulsion acrylique E357 de Rohm & Hass	: 5 - 50 %

Emulsion cire	: 3 - 12 %
antimousse	: 0,5 - 1,5 %
tensio actif	: 0.5 - 2 %
contrôleur d'expansion	: 0,5 - 2,5 %

5 Retardateur de prise : solution de tricitrate de sodium ou Silipon à 10%

Epaississant : solution RM2020 de Rohm & Hass

La poudre et le liquide seront mélangé suivant un ratio d'environ une part en poids de liquide pour deux part en poids de poudre.

10 E339, E357, RM2020 sont des marques déposées de Rohm & Hass. Silipon est une marque déposée de Hercules.

Le mélange de la poudre et du liquide nécessite de peser les deux composants. Pour une mise en œuvre facilitée, ou en continu, la poudre peut être présentée sous forme de suspension dans un liquide.

15 Sous un deuxième aspect, l'invention se présente sous la forme de deux liquides à mélanger. Ceci permet un dosage volumétrique plus adapté à une production industrielle. L'objet fini possède toutes les caractéristiques citées plus haut et notamment la caractéristique d'hydrophobie de masse mais la présentation change.

20 Le sulfate de calcium semi-hydraté mélangé au liquide après addition de un ou plusieurs inhibiteurs de prise de telle façon que l'ensemble reste liquide, constitue un des composant appelé liquide 1. La quantité de sulfate de calcium sera adaptée en tenant compte de l'apport en eau du liquide 2.

25 Un inhibiteur de prise est incorporé dans le liquide 1 avant incorporation de la poudre afin de bloquer la réaction de prise du mélange. Cet inhibiteur de prise peut être un dispersant de particules comme les carboxylates ou le triméthylolpropane, des polymères acryliques hydroxyles ou un alcool polyvinylique. Un épaississant est ajouté en faibles quantités à l'un ou aux deux liquides afin de maintenir la poudre en suspension et surtout afin de contrôler la rhéologie des liquides.

Une émulsion de résine alkyde ou de styrène-acrylique ou de polyuréthane-acrylique peut être avantageusement introduite dans le liquide en substitution partielle ou totale des émulsions acryliques ou de l'agent hydrophobe.

30 Le liquide 2 est celui qui activera la réaction de prise et le durcissement du matériau après mélange avec le liquide 1. Il pourra éventuellement contenir un catalyseur qui sera soit une solution de un ou plusieurs sels métalliques, soit un ou plusieurs corps organiques polymères ou non. Le ou les catalyseurs seront dissous ou dispersés soit dans de l'eau soit dans une émulsion aqueuse de un ou plusieurs polymères.

La formulation citée en exemple de l'invention sous son premier aspect peut être adaptée comme

suit:

Liquide 1 : mélange de la poudre et du liquide cités en exemple plus haut auxquels on ajoute:

Dispersant - inhibiteur: carboxylates en solution de 1 à 10%

- 5 Epaississant : Natrosol 250 (produit cellulosique) ou gélatine ou polyphosphate ou sépiolite 0,2 – 5% dans les liquides 1 et liquides 2 appelés respectivement base et catalyseur.

- 10 Liquide 2 – catalyseur: sulfate d'aluminium en solution de 3 à 20 % dans l'eau ou tout autre métal ayant au moins un degré de valence égal à deux. Un produit organique sous forme de polymère tel que le polyuréthane ou sous forme de molécule plus petite peut aussi être utilisé.

Natrosol est une marque déposée de Hercules.

Le mélange liquide1 / liquide2 peut être adapté en fonction des caractéristiques mécaniques, chimiques, ou physiques recherchées.

- 15 Selon une autre formulation possible, l'inhibiteur de prise sera du triméthylolpropane ou de l'alcool polyvinylique ou une émulsion de polymères acryliques hydroxyles et le catalyseur sera une solution aqueuse de polyuréthanes.

REVENDICATIONS

1. Matériau composite se présentant sous la forme d'une poudre et d'un liquide caractérisé en ce que d'une part la poudre est constituée d'au moins 50 % de sulfate de calcium alpha semi hydraté, et en ce que d'autre part le liquide est constitué d'au moins 30 % d'un ou plusieurs polymères acryliques et d'un agent hydrophobe.
5
2. Matériau composite suivant la revendication 1 caractérisé en ce que la poudre contient un ou plusieurs additifs tels que des agents de contrôle, du plâtre bêta, des matériaux hydrauliques, des charges renforçantes, des modificateurs de rhéologie ou d'écoulement, des composés participant à l'hydrophobie, des charges inertes à concurrence de 50% en poids.
10
3. Matériau composite suivant la revendication 1 caractérisé en ce que le liquide contient un ou plusieurs additifs tels que des polymères acryliques hydroxylés, des polyuréthane-acryliques, des styrène-acryliques et un ou des agents de contrôle qui peuvent être un ou plusieurs agents antimousses, tensioactifs, épaississants, ou de contrôle de la vitesse de prise, de contrôle de dilatation ; l'ensemble de ces agents représentant moins de 60 % en poids de la formulation totale du liquide.
15
4. Matériau composite suivant la revendication 1 caractérisé en ce que l'agent hydrophobe est un ou la combinaison de produits tels que : une émulsion aqueuse de résine alkyde, une émulsion aqueuse de silicone, une émulsion aqueuse de cire ou une émulsion aqueuse d'huile comme l'huile de lin; une solution aqueuse de polymères fluorés, une suspension aqueuse de silicates fluorés ou tout autre produit ayant des caractéristiques d'hydrophobie et se présentant sous la forme d'émulsion aqueuse, de solution aqueuse, de dispersion dans l'eau d'un produit soluble ou non , et dans le cas des produits minéraux non solubles, la dispersion dans l'eau est assurée par un tensioactif ou par un dispersant.
20
5. Matériau composite suivant les revendications 1,2,3 ou 4 caractérisé en ce que un inhibiteur de prise est incorporé dans le liquide ou la poudre de telle sorte que le produit obtenu après mélange du liquide avec la poudre reste liquide.
25
6. Matériau composite suivant la revendication 5 caractérisé en ce que l'inhibiteur de prise est un dispersant de particules comme les carboxylates ou le triméthylolpropane, ou un alcool polyvinylique ou un acrylique hydroxylé.
30
7. Matériau composite suivant les revendications 5 ou 6 dont la réaction de prise est activée par l'ajout ultérieur d'un catalyseur liquide.
8. Matériau composite suivant la revendication 7 caractérisé en ce que le catalyseur est soit une solution de un ou plusieurs sels métalliques, soit un ou plusieurs corps organiques ou polymères comme la résine polyuréthane, dissous ou dispersés soit dans de l'eau soit dans une émulsion aqueuse de un ou plusieurs polymères.
35



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

28. 368

N° d'enregistrement
nationalFA 598873
FR 0100044

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	GB 2 264 114 A (BROWN JONATHAN LINCOLN ;TRICORN TECHNOLOGY LIMITED (GB); VICKERY P) 18 août 1993 (1993-08-18) * page 3, ligne 4 - ligne 11 * * page 3, ligne 23 - page 4, ligne 27; revendications *	1-4	C04B28/14 C04B26/06
X	US 4 341 560 A (SAITO MASUMI ET AL) 27 juillet 1982 (1982-07-27) * colonne 1, ligne 54 - colonne 2, ligne 63 *	1-4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 juin 1999 (1999-06-30) & JP 11 071162 A (ELF ATOCHEM JAPAN KK), 16 mars 1999 (1999-03-16) * abrégé *	1, 4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 16, 15 octobre 1979 (1979-10-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 128017g, S.MATSUMOTO: "Gypsum product with high strength" XP000181853 * abrégé * & JP 54 037130 A (SHOHIN KAIHATSU KENKYUSHO K.K.) 19 mars 1979 (1979-03-19)	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C04B
A	DE 196 20 387 A (KIKUSUI CHEMICAL IND CO ;HOECHST INDUSTRY LTD (JP)) 5 décembre 1996 (1996-12-05) * page 4, ligne 45 - ligne 63; revendications *	1-8	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 septembre 2001		Theodoridou, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0100044 FA 598873**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 18-09-2001
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB 2264114	A	18-08-1993	AUCUN		
US 4341560	A	27-07-1982	JP	1168889 C	30-09-1983
			JP	56054263 A	14-05-1981
			JP	57049503 B	22-10-1982
			DE	3037314 A1	23-04-1981
			GB	2059413 A , B	23-04-1981
			US	4411701 A	25-10-1983
JP 11071162	A	16-03-1999	AUCUN		
JP 54037130	A	19-03-1979	AUCUN		
DE 19620387	A	05-12-1996	JP	2693741 B2	24-12-1997
			JP	8319147 A	03-12-1996
			DE	19620387 A1	05-12-1996
			US	5631312 A	20-05-1997

EPO FORM P0465